



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0106009
(43) 공개일자 2015년09월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 222/10 (2006.01) C08F 230/02 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/529 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 222/1006 (2013.01)
C08F 230/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7024059
- (22) 출원일자(국제) 2014년02월11일
심사청구일자 2015년09월03일
- (85) 번역문제출일자 2015년09월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/052633
- (87) 국제공개번호 WO 2014/124933
국제공개일자 2014년08월21일
- (30) 우선권주장
10 2013 101 487.9 2013년02월14일 독일(DE)

- (71) 출원인
케미쉐 파브릭 부덴하임 카게
독일, 55257 부덴하임, 라인스트라쎄 27
- (72) 발명자
베엄터, 헨드릭
독일 엘트빌레 65346, 줌 스테인모르겐 26
푸테러, 토마스
독일 잉엘하임 55218, 안 테르 그리스뮬홀 35
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
한라특허법인

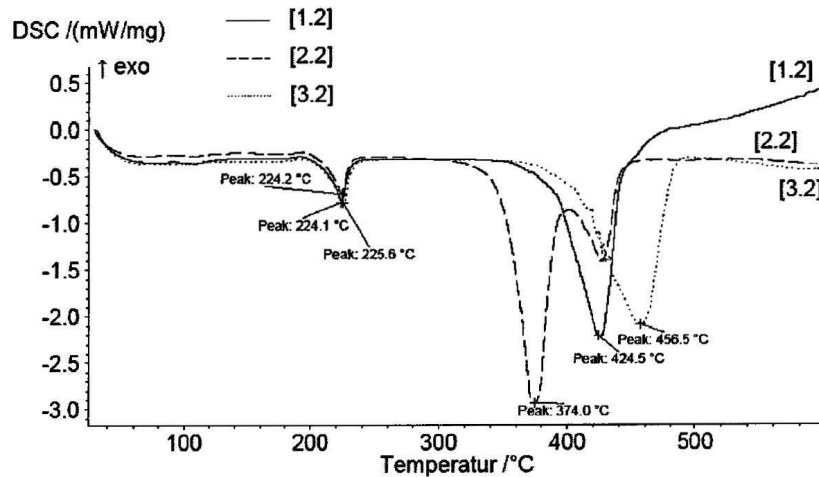
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 듀로머, 제조 방법, 용도 및 조성물

(57) 요약

본 발명은 듀로머, 상기 듀로머의 제조 방법, 상기 듀로머의 용도뿐만 아니라 상기 듀로머를 함유하는 난연제 및 플라스틱 조성물에 관한 것이다. 불포화된 카복실산의 다작용성 에스터를 기본으로 하고, 3-차원 가교결합되며, 특허청구된 듀로머를 형성하는 인-함유 중합체를 개시한다. 상기 듀로머는 난연제로서 및 플라스틱류의 난연제에 사용하기에 적합하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 5/0066 (2013.01)

C08K 5/529 (2013.01)

C09K 21/14 (2013.01)

C08J 2300/24 (2013.01)

(72) 발명자

보고트, 로버트

독일 프라이부르크 79106, 뉴운린덴스터. 28

되링, 맨프레드

독일 위스 암 라인 76744, 비엔왈드스터. 13

시셀스키, 마이클

독일 메르제부르크 06217, 호스트스터. 5

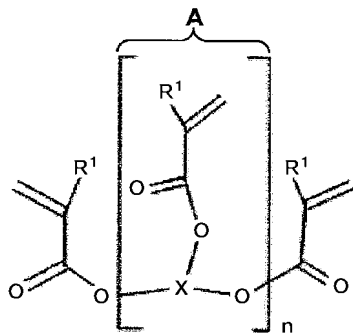
명세서

청구범위

청구항 1

첫 번째 단계로 하기 화학식 I을 갖는 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 하기 화학식 II의 화합물과 반응시켜 하기 화학식 III의 화합물들의 혼합물을 제공하고, 두 번째 단계로 상기 혼합물을 라디칼 중합 공정에서 반응시켜 열경화성 수지를 제공하는 방법에 의해 수득될 수 있는 열경화성 수지:

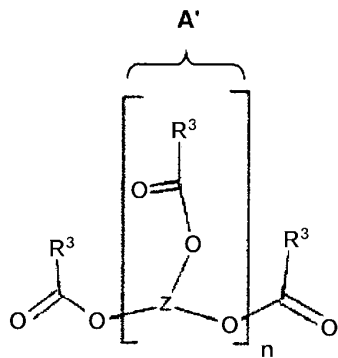
[화학식 I]



[화학식 II]

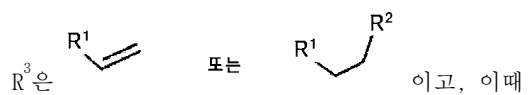
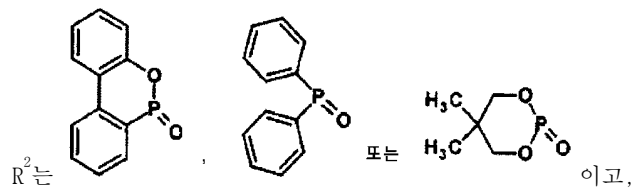


[화학식 III]



상기 식들에서,



R^1 은 수소, C_1-C_6 알킬, C_6-C_{12} 아릴 또는 C_6-C_{12} 알킬아릴이고,

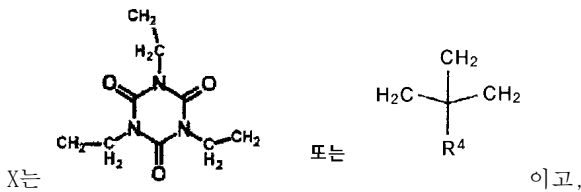


화학식 III의 화합물 및 서브유닛 A'에서

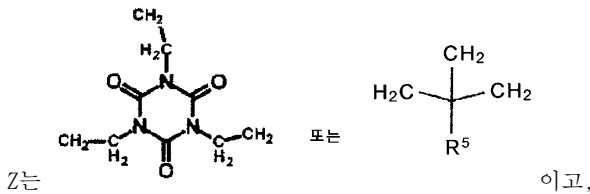
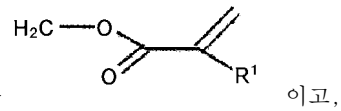
잔기 R³은 동일하거나 상이할 수 있으며,

화학식 I의 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 화학식 II의 화합물에 대해서, 상기 첫 번째 단계에서 생성된 상

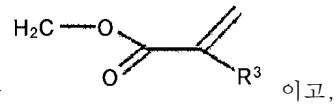
기 화학식 III의 혼합물 중의  to  의 비가 4:1 내지 1:4의 범위이도록 하는 비로 사용하고,



R⁴는 수소, CH₂OH, OH, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₂ 알킬아릴 또는



R⁵는 수소, CH₂OH, OH, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₂ 알킬아릴 또는

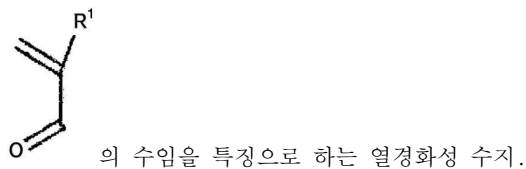


화학식 I에 따른 화합물 또는 화학식 I 및 III에 따른 화합물들의 혼합물에서 n은 1 내지 100 범위의 평균 쇠 길이를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

첫 번째 단계의 반응 이전에 화학식 II 화합물 대 화학식 I 화합물 또는 화합물들의 혼합물의 몰비가 1 대 5/E 내지 1 대 1.25/E의 범위이고, 여기에서 E가 화학식 I에 따른 화합물 또는 화합물들의 혼합물 중의 그룹



청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

n이 1 내지 50의 범위임을 특징으로 하는 열경화성 수지.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

화합물 I이 펜타에리스리톨 테트라-아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타-아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 헥사-아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트리스-아크릴레이트 및 트리스(2-아크릴옥시에틸)아이소시아누레이트

중에서 선택됨을 특징으로 하는 열경화성 수지.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

첫 번째 단계의 반응이 3급 아민 및 4급 아미노-염기, 바람직하게는 트라이에틸아민 중에서 선택된 촉매에 의한 촉매 작용하에서 수행됨을 특징으로 하는 열경화성 수지.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

두 번째 단계의 반응이 톨루엔 또는 수증 유화액 중에서 수행됨을 특징으로 하는 열경화성 수지.

청구항 7

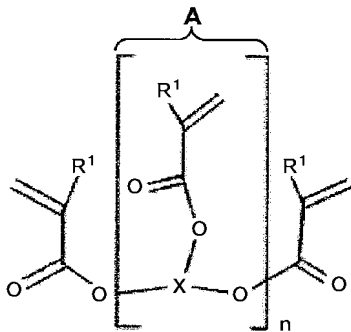
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

두 번째 단계의 반응이 바람직하게는 아조-비스-(아이소부티로나이트릴) 및 다이벤조일 퍼옥사이드 중에서 선택되는 라디칼 개시제에 의해 수행됨을 특징으로 하는 열경화성 수지.

청구항 8

첫 번째 단계로 하기 화학식 I을 갖는 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 하기 화학식 II의 화합물과 반응시켜 하기 화학식 III의 화합물들의 혼합물을 제공하고, 두 번째 단계로 상기 혼합물을 라디칼 중합 공정에서 반응시켜 열경화성 수지를 제공하는 방법:

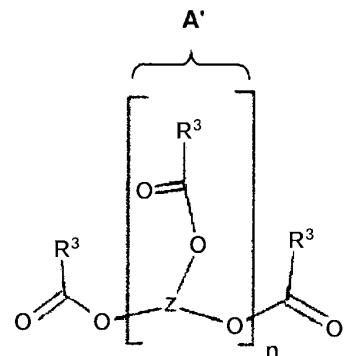
[화학식 I]



[화학식 II]

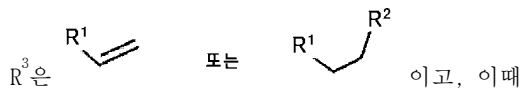
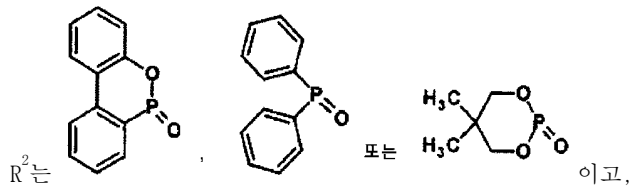


[화학식 III]



상기 식들에서,

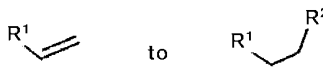
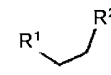
R¹은 수소, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 또는 C₆-C₁₂ 알킬아릴이고,

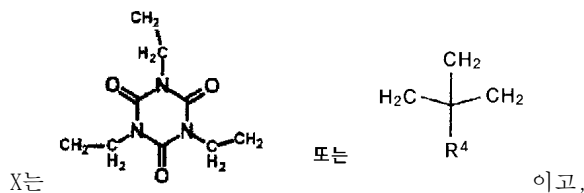


화학식 III의 화합물 및 서브유닛 A'에서

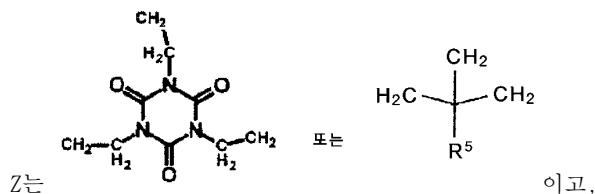
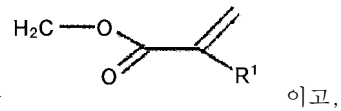
상기 R³은 동일하거나 상이할 수 있으며,

화학식 I의 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 화학식 II의 화합물에 대해서, 상기 첫 번째 단계에서 생성된 상

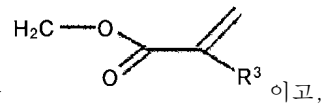
기 화학식 III의 혼합물 중의  to  의 비가 4:1 내지 1:4의 범위이도록 하는 비로 사용하고,



R⁴는 수소, CH₂OH, OH, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₂ 알킬아릴 또는



R⁵는 수소, CH₂OH, OH, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₂ 알킬아릴 또는



화학식 I에 따른 화합물 또는 화학식 I 및 III에 따른 화합물들의 혼합물에서 n은 1 내지 100 범위의 평균 쇠 길이를 나타낸다.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 설명된 바와 같은 열경화성 수지를 함유하는 난연제 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

질소 염기, 멜라민 유도체, 포스페이트, 피로포스페이트, 폴리포스페이트, 유기 및 무기 포스포네이트, 유기 및 무기 포스포네이트 및 상기 언급한 화합물들의 유도체 중에서 선택되는, 바람직하게는 멜라민, 멜라민 수지, 멜

라민 유도체, 실란, 실록산 또는 폴리스타이렌으로 코팅되고/되거나 코팅 및 가교결합된 암모늄 폴리포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트 입자뿐만 아니라 1,3,5-트리아진 화합물, 예를 들어 멜라민, 멜람, 멜렘, 멜론, 암멜린, 암멜리드, 2-유레이도멜라민, 아세토구안아민, 벤조구안아민, 다이아미노 페닐 트리아진, 멜라민 염 및 부가물, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 오쏘포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 다이멜라민 피로포스페이트 및 멜라민 폴리포스페이트, 올리고머성 및 중합체성 1,3,5-트리아진 화합물 및 1,3,5-트리아진 화합물의 폴리포스페이트, 구아닌, 피페라진 포스페이트, 피페라진 폴리포스페이트, 에틸렌 다이아민 포스페이트, 펜타에리쓰리톨, 보로포스페이트, 1,3,5-트라이하이드록시에틸 아이소시아누레이트, 1,3,5-트라이클리시딜 아이소시아누레이트, 트라이알릴 아이소시아누레이트 및 상기 언급한 화합물들의 유도체 중에서 선택되는 하나 이상의 추가의 난연성 성분을 함유하는 난연제 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

난연제 조성물 중의 열경화성 수지 대 하나 이상의 추가의 난연성 성분의 비가 1:99 내지 99:1, 바람직하게는 1:99 내지 1:1 및 특히 바람직하게는 1:99 내지 1:9임을 특징으로 하는 난연제 조성물.

청구항 12

플라스틱 조성물의 제조에 있어서 난연제로서 또는 제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 설명된 바와 같은 난연제 조성물 중에서의 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 설명된 바와 같은 열경화성 수지의 용도.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

플라스틱 조성물이 충전 및 비충전된 폴리아미드, 폴리에스터 및 폴리올레핀 중에서 선택되는 용도.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

열경화성 수지를, 상기 수지를 갖는 플라스틱 조성물의 전체 중량에 관하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%의 양으로 도입시킴을 특징으로 하는 용도.

청구항 15

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 설명된 바와 같은 난연제 조성물을 플라스틱 조성물에 도입시키며, 여기에서 바람직하게 상기 난연제 조성물이 상기 플라스틱 조성물 중에 상기 난연제 조성물을 갖는 플라스틱 조성물의 전체 중량에 관하여 5 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 양으로 함유됨을 특징으로 하는 용도.

청구항 16

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 설명된 바와 같은 열경화성 수지를 함유하는 플라스틱 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 듀로머 또는 열경화성 수지, 상기 열경화성 수지의 제조 방법, 상기 열경화성 수지의 용도 및 열경화성 수지-함유 난연제 및 플라스틱 조성물에 관한 것이다. 3-차원 가교결합되고 특허청구된 열경화성 수지를 형성하는, 불포화된 카복실산의 다작용성 에스터를 기본으로 하는 인-함유 중합체를 개시한다. 상기 열경화성 수지는 난연제로서 및 플라스틱류의 난연제에 사용하기에 적합하다.

배경 기술

[0002] 플라스틱류에 난연 작용을 제공하기 위해서, 단독으로, 또는 유사한 또는 보충적인 난연 성질을 제공하는 추가의 물질과 함께 사용될 수 있는 다수의 물질들이 공지되어 있다. 바람직하게는 독성 물질의 생성 및 유리를 피하기 위해 무-할로겐 물질을 사용함을 포함한다. 상기 공지된 무-할로겐 난연제는 상승작용 물질 또는 1,3,5-트리아진 화합물의 유도체 및 이들의 혼합물과 함께 금속 수산화물, 유기 또는 무기 포스페이트, 포스포네이트 또는 포스포네이트를 기본으로 하는 것들을 포함한다.

[0003] 그 중에서도 일부 단량체성, 저분자 난연성 첨가제들이 공지되어 있으나, 이들은 상기 난연제를 함유하는 플라스틱류에 비해 심한 가스제 효과로 인해 상기 플라스틱의 가공 및 또한 사용 모두에 있어서 물성을 상당히 저하시킨다. 또한, 상기와 같은 저분자 난연성 첨가제들의 경우, 응집(상기 난연성 첨가제의 양호한 분배가 덜함) 또는 침출(표면으로의 이동 및 가능하게는 상기 플라스틱으로부터의 유출)로 인한 일정 기간 후의 상기 플라스틱 물질 중에서의 이동 능력으로 인해 이들 첨가제의 난연 작용이 감소한다.

[0004] 대조적으로 중합체성, 고 분자 난연성 첨가제는 일반적으로 단지 약간의 가스제 효과 및 낮은 이동 능력을 갖는다. 그러나, 저-분자 난연성 첨가제와 대조적으로 이들은, 특히 이들의 보다 나쁜 용융 능력 및 상기 플라스틱에의 용해도에 의해, 기술적 공정에서 보호하고자 하는 상기 플라스틱과 혼화성이 더 나쁘다. WO 2009/109347 A1은 예를 들어 이타콘산에의 DOPO의 마이클 첨가반응 및 에틸렌 글리콜과의 후속 중축합에 의해 수득되는 직쇄 다작용성 중합체를 개시한다. 상기 중합체가 폴리에스터 또는 폴리아미드에 사용되는 경우, 상기 중합체는 플라스틱류의 통상적인 압출 조건하에서(250 내지 270 °C) 점착성이고 강한 부착 점조도를 가지며, 이때 특히 부하 영역에서 상기 압출 장비의 막힘 및 유착(봉쇄)이 점점 더 많이 관찰된다. 또한 상기 중합체는 이미 약 300 °C의 온도에서부터 분해된다.

[0005] WO 2011/080306은 추가의 난연성 성분들과 관련하여 DOPO의 부가 생성물의 상기와 같은 중합체의 용도를 개시한다. 플라스틱류의 개선된 가공성은, 상기 조성물 중에서 상기 중합체와 상승적으로 작용하는 추가의 난연성 성분과 관련하여 보다 적은 양의 상기 중합체의 사용에 기인하여 발생하는 것으로 생각된다. 따라서 상기와 같은 상승작용성 혼합물을 함유하는 플라스틱류를 압출 공정에서 막힘 및 계량 없이, 가공하기 어려운 중합체의 사용에도 불구하고 가공할 수 있다.

발명의 내용

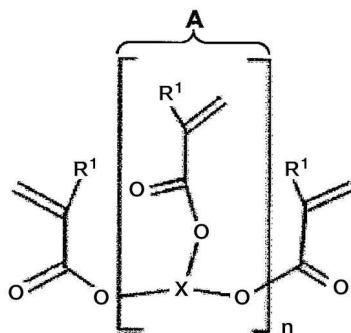
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 현 기술 수준에서, 난연성 성질을 가지며 열 안정성이면서 쉽게 가공될 수 있고 플라스틱 중합체에 통합시 그의 물성에 영향을 미치지 않거나 또는 단지 약하게 미치는 물질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적은 첫 번째 단계로 하기 화학식 I을 갖는 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 하기 화학식 II의 화합물과 반응시켜 하기 화학식 III의 화합물들의 혼합물을 제공하고, 두 번째 단계로 상기 혼합물을 라디칼 중합 공정에서 반응시켜 열경화성 수지를 제공하는 방법에 의해 수득될 수 있는 열경화성 수지에 의해 획득된다:

[0008] [화학식 I]

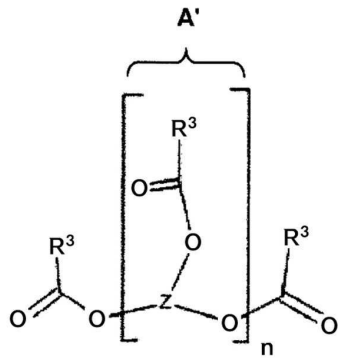


[0009] [화학식 II]

[0010] R² - H

[0011]

[0012] [화학식 III]

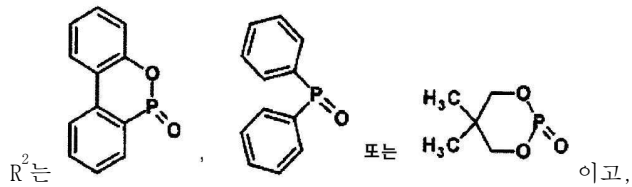


[0013]

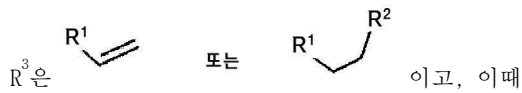
[0014] 상기식들에서,

[0015] R¹은 수소, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 또는 C₆-C₁₂ 알킬아릴이고,

[0016]



[0017]



[0018]

화학식 III의 화합물 및 서브유닛 A'에서

[0019]

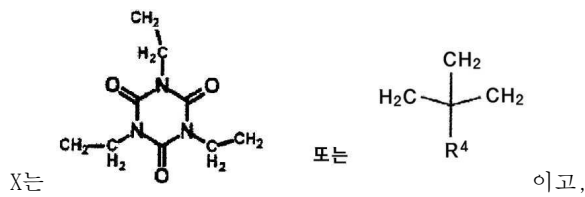
잔기 R³은 동일하거나 상이할 수 있으며,

[0020]

화학식 I의 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 화학식 II의 화합물에 대해서, 상기 첫 번째 단계에서 생성된 상

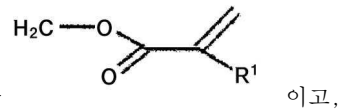
기 화학식 III의 혼합물 중의 to 의 비가 4:1 내지 1:4의 범위되도록 하는 비로 사용하고,

[0021]

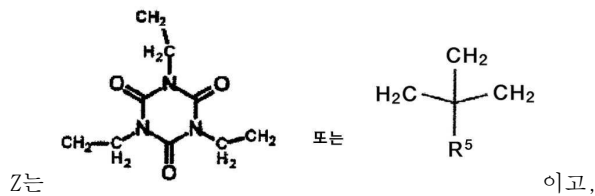


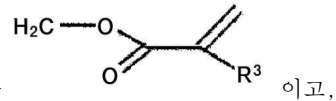
[0022]

R⁴는 수소, CH₂OH, OH, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₂ 알킬아릴 또는



[0023]





[0024] R⁵는 수소, CH₂OH, OH, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴, C₆-C₁₂ 알킬아릴 또는 이고,
 [0025] 화학식 I에 따른 화합물 또는 화학식 I 및 III에 따른 화합물들의 혼합물에서 n은 1 내지 100 범위의 평균 쇠 길이를 나타낸다.

[0026]

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 시편 [1.2], [2.2] 및 [3.2]에 대하여 DSC 측정한 결과이다.
 도 2는 시편 [1.2], [2.2] 및 [3.2]에 대하여 TGA 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 상기 열경화성 수지는 수 불용성인(특히 통상적인 조건하에서, 즉 0 °C 및 1.01325 bar에서) 3-차원 가교결합된 분자이다. 상기 열경화성 수지는 또한 상기 나타난 조건하에서 톨루엔에 불용성이며 일반적으로는 당해 분야의 숙련자에게 공지된 유기 용매에 불용성이다.

[0029] 상기 수득된 열경화성 수지는 350 °C 이상의 분해 온도를 갖는다. 특히 상기 분해 온도는 350 °C 내지 550 °C, 바람직하게는 380 °C 내지 500 °C의 범위이다. 상기와 같은 열경화성 수지는, 한편으로 압출에 통상적인 가공 온도에서 분해되지 않고 용융되지 않는 반면 다른 한편으로 화염 중에 존재하는 보다 높은 온도에서 분해되고 결과적으로 그의 난연 작용이 파괴되므로, 특히 압출시 플라스틱류에 혼입하기에 적합하다.

[0030] 본 발명에 따른 열경화성 수지란 용어는 상기에 관하여 열경화성 수지 및 또한 열경화성 수지들의 혼합물을 모두 포함한다.

[0031] 상기 열경화성 수지를 상술한 순서의 반응 단계에 의해 수득할 수 있으며, 이때 첫 번째 단계에서 화학식 II에 따른 유기인 화합물을 화학식 I에 따른 다작용성 불포화된 에스터에 포스파-마이클 첨가반응으로 결합시킨다. 상기에 관하여 화학식 I에 따른 유기인 화합물의 결핍이 다작용성 불포화된 에스터 또는 주변 C-C 이중 결합(α, β-불포화된 결합) 중에 함유된 에스터기와 비교 사용된다. 결핍 상태의 상기 유기인 화합물의 사용으로 인해, 상기 주변 C-C 이중 결합의 완전한 반응은 존재하지 않으며 따라서 남아있는 C-C 이중 결합은 두 번째 단계에서 라디칼 중합에 의해 반응하고 이에 의해 가교결합된 중합체성 생성물이 생성된다.

[0032] 이와 관련하여 결핍은 화학식 I에 따른 다작용성 불포화 에스터 또는 에스터들의 혼합물 중에 주변 C-C 이중 결합이 존재하는 것보다 더 적은 유기인 화합물이 상기 반응에 사용됨을 의미하며, 이는 몰비와 관련된다.

[0033] 화학식 II에 따른 화합물로서 명시된 물질들은 6H-다이벤즈[c,e][1,2]-옥사포스포린-6-옥사이드(DOPO, CAS-No. 35948-25-5), 다이페닐 포스핀 옥사이드(DPhPO, CAS-No. 4559-70-0), 5,5-다이메틸-1,2,3-다이옥소포스포리난-2-옥사이드(DDPO, CAS-No. 4090-60-2)이다.

[0034] 상기 첫 번째 단계의 포스파-마이클 첨가반응 및 상기 두 번째 단계의 라디칼 중합은 상기 개별적인 반응들에 대해서 당해 분야의 숙련자에게 공지된 반응 조건들하에서 일어난다. 상기 포스파-마이클 첨가반응에 따른 진행의 완성도에 대한 검사는 바람직하게는 NMR에 의해 수행되며, 여기에서 바람직하게는 추출물의 소멸을 모니터링한다.

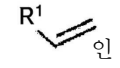
[0035] 상기 중합체성 생성물의 생성은 상기 열경화성 수지의 제조에서 중합이 일어나는 용액으로부터 생성물의 침전에 의해 나타난다. 이 경우 상기 열경화성 수지는 순수한 형태로 존재하며 추가의 정제가 필요하지 않다. 이는 단지 특정 용매(그러나 이는 후속의 건조 단계에 의해 제거될 수 있다) 중에 포함시킬 수 있는 보관 덕분이다. 상기와 같은 건조 단계를 바람직하게는 약 200 °C 내지 270 °C 범위의 온도에서, 바람직하게는 약 4 mbar 내지 8 mbar 범위의 진공에서 수행한다.


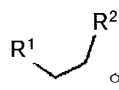
[0036] 상기 침전된 입자들이 일정량의 액체를 흡수할 수 있지만, 상기 열경화성 입자는 용해되는 것이 아니라 단지 팽창되는 것으로 명백히 밝혀졌다.

[0037] 상기 열경화성 수지를 입자의 형태로 플라스틱류, 특히 폴리아미드 및 폴리에스터에 도입시킬 수 있으며 이에 관하여 단지 이들의 기계적 성질, 내급침성 및 열치수 안정성의 미미한 변화만이 경험된다. 상기 목적을 위해서, 상기 방법에서 수득된 입자들을 목적하는 크기로 분쇄하고/하거나 목적하는 크기를, 예를 들어 체질과 같은 공지된 방법들에 의해 분류하며, 이에 관하여 10 μm 내지 50 μm 범위의 평균 입자 직경 d50이 선택될 수 있다.


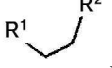
[0038] 상기 화학식 I의 화합물 또는 상기 화합물들의 혼합물 및 화학식 III의 화합물들의 혼합물에 대한 평균 쇄 길이 n에 관한 세부사항은 화합물 I의 혼합물들이 사용되는 점을 포함하며, 이때 단위 A는 상이한 쇄 길이 n을 가질 수 있고, 여기에서 상기 평균 쇄 길이 n에 대한 세부사항은 또한 상기 다양한 쇄 길이 n의 수 평균 또는 평균 쇄 길이 n을 나타낸다. 상기 세부사항은 또한 쇄 길이 n이 1 내지 100 범위의 정수 1, 2, 3, 4 이상인 화학식 I에 따른 단지 하나의 화합물만을 사용하는 것이 가능한 점을 포함한다. 상기 평균 쇄 길이 n은 상기 화학식 III 화합물들의 혼합물에서 평균 쇄 길이가 상기 화학식 I 화합물의 평균 쇄 길이 또는 상기 화학식 I 화합물들의 혼합물의 경우에 상응하도록 상기 방법의 과정에서 변하지 않은 채로 남아있다.

[0039] 하나의 실시태양에서 상기 첫 번째 단계에서 동일한 R¹ 및/또는 동일한 X를 갖는 화학식 I 화합물들의 혼합물을 사용한다.


[0040] 상기 첫 번째 단계에서 화학식 II의 화합물에 관하여 결핍에 의해 상이한 그룹 R³이 획득된다. R³이 인 경우 반응은 일어나지 않는다.

[0041] 화학식 I의 화합물에서 그룹 에의 포스파-마이클 첨가반응의 실행의 경우 R³은 이다.

[0042] 화학식 I의 화합물에서 개별적인 그룹 E에서의 반응의 진행에 관하여 어떠한 진술도 설명할 수 없음을 알 것이다. 화학식 III의 화합물 내 및 또한 화학식 III 화합물의 서브유닛 A' 내 모두에서 첫 번째 단계에서 그룹 E 중 일부, 전부가 반응하거나 또는 어떤 것도 반응할 수 없으며 따라서 상기 R³은 화학식 III의 화합물 내 및 상기 서브유닛 A' 내에서 서로 동일하거나 또는 부분적으로 상이하다. 그러나 화학식 III 화합물들의 혼합물 중

의 상기 첫 번째 단계에서 획득된 그룹들  to 의 비는 일반적으로 4:1 내지 1:4의 범위이다.

[0043] 바람직한 실시태양에서 상기 첫 번째 단계의 반응 이전에 화학식 II 화합물 대 화학식 I 화합물 또는 화합물들의 혼합물의 몰비는 1 대 5/E 내지 1 대 1.25/E의 범위이며, 여기에서 E는 화학식 I에 따른 화합물 또는 화합물

들의 혼합물 중의 그룹 의 수이다. 혼합물이 사용되는 경우 E는 그룹들의 평균수이다.

[0044] 상기 반응 짝들의 비를 고정시키는 것은 상기 마이클 첨가반응의 완전한 실행시 C-C 이중 결합의 평균 10% 내지 80%가 유지되게 하며, 이어서 두 번째 단계에서 라디칼 중합을 제공하고, 이에 의해 잘 가교결합된 열경화성 수지가 수득되게 한다.

[0045] 바람직한 실시태양에서 n은 1 내지 50의 범위이다.

[0046] 하나의 실시태양에서 n은 1 내지 25, 특히 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 10 범위의 쇄 길이를 나타낸다.

[0047] 바람직한 실시태양에서 화합물 I은 펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트, 다이펜타에리쓰리톨 펜타-아크릴레이트, 다이펜타에리쓰리톨 헥사-아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트리스-아크릴레이트 및 트리스(2-아크릴옥시에틸)아이소시아누레이트(펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트 PETA, CAS-No. 4986-89-4), 다이펜타에리쓰리톨 펜타-아크릴레이트(DPPA, CAS-No. 60506-81-2), 다이펜타에리쓰리톨 헥사-아크릴레이트(CAS-No. 29570-58-9),

트라이메틸올프로판 트리스-아크릴레이트(TMPA, CAS-No. 15625-89-5), 트리스(2-아크릴옥시에틸)아이소시아누레이트(THEICTA, CAS-No. 40220-08-4) 중에서 선택된다. 이들 화합물은 잘 가교결합된 열경화성 수지의 제조에 특히 매우 적합한 것으로 밝혀졌다.

[0048] 바람직한 실시태양에서 상기 첫 번째 단계의 반응을 3급 아민 및 4급 아미노-염기 중에서 선택된 촉매에 의한 촉매 작용하에서 수행한다. 상기 촉매는 바람직하게는 트라이에틸아민이다. 상기와 같은 촉매는 상기 첫 번째 단계에서 마이클 첨가반응의 완전한 실행에 유리하고 동시에 후속의 라디칼 중합 공정에서 어떠한 방해 효과도 갖지 않는 것으로 밝혀졌다.

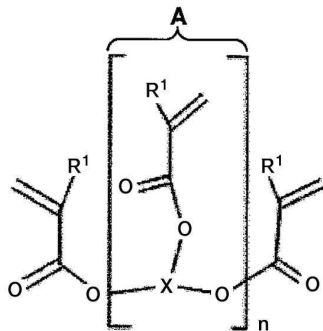
[0049] 바람직한 실시태양에서 상기 두 번째 단계의 반응은 톨루엔 또는 수중 유화액에서 일어난다. 상기 두 번째 반응 단계에서 본 발명에 따른 열경화성 수지는 직접 순수한 형태로 발생하거나 상기 용매들 밖으로 침전된다. 따라서 단지 건조 공정만이 필요하며, 상기 열경화성 수지의 추가의 정제는 필요하지 않다.

[0050] 바람직하게 상기 두 번째 단계의 라디칼 중합 공정은 보호성 기체 분위기, 바람직하게는 질소 분위기에서 일어난다.

[0051] 바람직한 실시태양에서, 상기 두 번째 단계의 반응을 바람직하게는 아조-비스-(아이소부티로나이트릴)(AIBN) 및 다이벤조일 퍼옥사이드 중에서 선택되는 라디칼 개시제에 의해 수행한다. 바람직하게는 상기 반응을 아조-비스-(아이소부티로나이트릴)을 사용하여 수행한다.

[0052] 본 발명에 따라, 본 발명에 따른 열경화성 수지의 제조 방법을 또한 제공하며, 여기에서 첫 번째 단계로 하기 화학식 I을 갖는 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 하기 화학식 II의 화합물과 반응시켜 하기 화학식 III의 화합물들의 혼합물을 제공하고, 두 번째 단계로 상기 혼합물을 라디칼 중합 공정에서 반응시켜 열경화성 수지를 제공한다:

[0053] 화학식 I

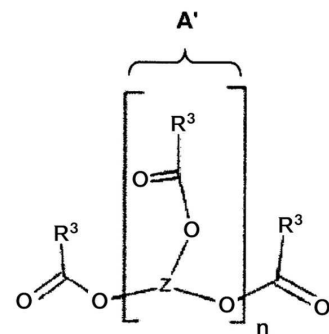


[0054]

[0055] 화학식 II

[0056] $R^2 - H$

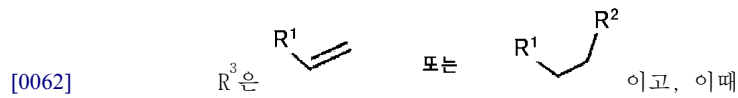
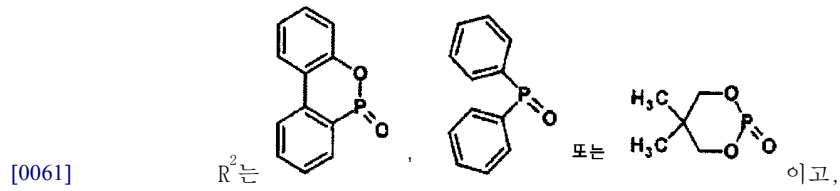
[0057] 화학식 III



[0058]

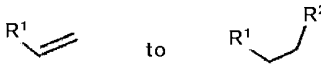
[0059] 상기 식들에서,

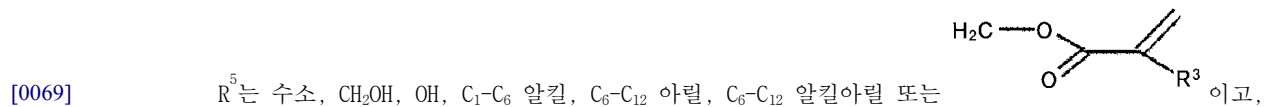
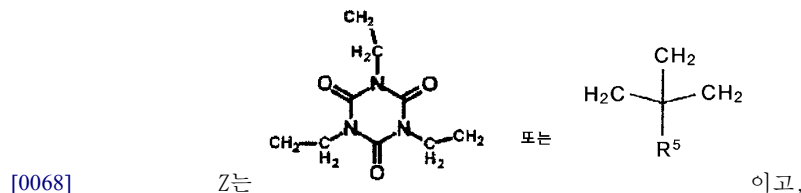
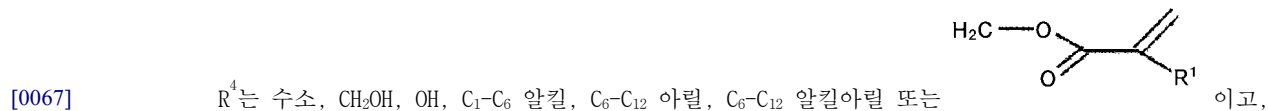
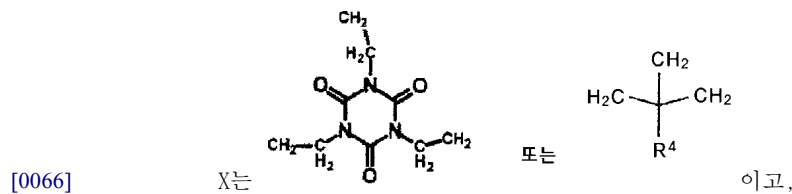
[0060] R¹은 수소, C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 또는 C₆-C₁₂ 알킬아릴이고,



[0063] 화학식 III의 화합물 및 서브유닛 A'에서

[0064] 잔기 R³은 동일하거나 상이할 수 있으며,


[0065] 화학식 I의 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 화학식 II의 화합물에 대해서, 상기 첫 번째 단계에서 생성된 상기 화학식 III의 혼합물 중의  의 비가 4:1 내지 1:4의 범위이도록 하는 비로 사용하고,




[0070] 화학식 I에 따른 화합물 또는 화학식 I 및 III에 따른 화합물들의 혼합물에서 n은 1 내지 100 범위의 평균 쇠길이를 나타낸다.

[0071] 첫 번째 단계에서 화학식 II에 따른 유기인 화합물을 화학식 I에 따른 다작용성 불포화된 에스테르에 포스파-마이클 첨가반응으로 결합시키는 상술한 순서의 반응 단계들은 열경화성 수지 또는 열경화성 수지들의 혼합물의 제조를 제공한다. 상기에 관하여 화학식 II에 따른 유기인 화합물의 결핍이 다작용성 불포화된 에스테르 또는 주변 C-C 이중 결합(α, β-불포화된 결합) 중에 함유된 에스테르기와 비교 사용된다. 결핍 상태의 상기 유기인 화합물의 사용은 상기 주변 C-C 이중 결합의 완전한 반응은 존재하지 않으며 따라서 남아있는 C-C 이중 결합이 두 번째 단계에서 라디칼 중합에 의해 반응하고 이에 의해 가교결합된 중합체성 생성물이 생성됨을 의미한다.

[0072] 이와 관련하여 결핍은 화학식 I에 따른 다작용성 불포화 에스테르 또는 에스테르들의 혼합물 중에 주변 C-C 이중 결합이 존재하는 것보다 더 적은 유기인 화합물이 상기 반응에 사용됨을 의미하며, 이는 몰비와 관련된다.

- [0073] 화학식 II에 따른 화합물로서 명시된 물질들은 6H-다이벤즈[c,e][1,2]-옥사포스포린-6-옥사이드(DOPO, CAS-No. 35948-25-5), 다이페닐 포스핀 옥사이드(DPhPO, CAS-No. 4559-70-0), 5,5-다이메틸-1,2,3-다이옥소포스포리난-2-옥사이드(DDPO, CAS-No. 4090-60-2)이다.
- [0074] 상기 첫 번째 단계의 포스파-마이클 첨가반응 및 상기 두 번째 단계의 라디칼 중합은 상기 개별적인 반응들에 대해서 당해 분야의 숙련자에게 공지된 반응 조건들하에서 일어난다. 상기 포스파-마이클 첨가반응에 따른 진행의 완성도에 대한 검사는 바람직하게는 NMR에 의해 수행되며, 여기에서 바람직하게는 추출물의 소실을 모니터링한다.
- [0075] 상기 중합체성 생성물의 생성은 상기 열경화성 수지의 제조에서 중합이 일어나는 용액으로부터 생성물의 침전에 의해 나타난다. 이 경우 상기 열경화성 수지는 순수한 형태로 존재하며 추가의 정제가 필요하지 않다. 이는 단지 특정 용매(그러나 이는 후속의 건조 단계에 의해 제거될 수 있다) 중에 포함시킬 수 있는 보관 덕분이다. 상기와 같은 건조 단계를 바람직하게는 약 200 °C 내지 270 °C 범위의 온도에서, 바람직하게는 약 4 mbar 내지 8 mbar 범위의 진공에서 수행한다.
- [0076] 상기 방법에서 수득된 입자들을 목적하는 크기로 분쇄하고/하거나 목적하는 크기를, 예를 들어 체질과 같은 공지된 방법들에 의해 분류하며, 이에 관하여 10 μm 내지 50 μm 범위의 평균 입자 직경 d50이 선택될 수 있다.
- [0077] 상기 화학식 I의 화합물 또는 상기 화합물들의 혼합물 및 화학식 III의 화합물들의 혼합물에 대한 평균 쇄 길이 n에 관한 세부사항은 화합물 I의 혼합물들이 사용되는 점을 포함하며, 이때 단위 A는 상이한 쇄 길이 n을 가질 수 있고, 여기에서 상기 평균 쇄 길이 n에 대한 세부사항은 또한 상기 다양한 쇄 길이 n의 수 평균 또는 평균 쇄 길이 n을 나타낸다. 상기 세부사항은 또한 쇄 길이 n이 1 내지 100 범위의 정수 1, 2, 3, 4 이상인 화학식 I에 따른 단지 하나의 화합물만을 사용하는 것이 가능한 점을 포함한다. 상기 평균 쇄 길이 n은 상기 화학식 III 화합물들의 혼합물에서 평균 쇄 길이가 상기 화학식 I 화합물의 평균 쇄 길이 또는 상기 화학식 I 화합물들의 혼합물의 경우에 상응하도록 상기 방법의 과정에서 변하지 않은 채로 남아있다.
- [0078] 하나의 실시태양에서 상기 첫 번째 단계에서 동일한 R¹ 및/또는 동일한 X를 갖는 화학식 I 화합물들의 혼합물을 사용한다.
- [0079] 상기 방법의 바람직한 실시태양에서 상기 첫 번째 단계의 반응 이전에 화학식 II 화합물 대 화학식 I 화합물 또는 화합물들의 혼합물의 몰비는 1 대 5/E 내지 1 대 1.25/E의 범위이며, 여기에서 E는 화학식 I에 따른 화합물
- 

또는 화합물들의 혼합물 중의 그룹  의 수이다.
- [0080] 바람직한 실시태양에서 n은 1 내지 50의 범위이다.
- [0081] 하나의 실시태양에서 n은 1 내지 25, 특히 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 10 범위의 쇄 길이를 나타낸다.
- [0082] 바람직한 실시태양에서 상기 방법은 펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트, 다이펜타에리쓰리톨 펜타-아크릴레이트, 다이펜타에리쓰리톨 헥사-아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트리스-아크릴레이트 및 트리스(2-아크릴옥시에틸)아이소시아누레이트 중에서 선택된 화합물 I을 사용한다.
- [0083] 상기 방법의 바람직한 실시태양에서 상기 첫 번째 단계의 반응을 3급 아민 및 4급 아미노-염기, 바람직하게는 트라이에틸아민 중에서 선택된 촉매에 의한 촉매 작용하에서 수행한다.
- [0084] 바람직한 실시태양에서 상기 방법의 두 번째 단계의 반응은 톨루엔 또는 수중 유화액 중에서 일어난다.
- [0085] 바람직하게 상기 두 번째 단계의 라디칼 중합 공정은 보호성 기체 분위기, 바람직하게는 질소 분위기에서 일어난다.
- [0086] 바람직한 실시태양에서, 상기 두 번째 단계의 반응을 바람직하게는 아조-비스-(아이소부티로나이트릴) 및 다이벤조일 퍼옥사이드 중에서 선택되는 라디칼 개시제에 의해 수행한다.
- [0087] 본 발명에 따라 청구항 1 내지 7 중 어느 하나에 설명된 바와 같은 열경화성 수지를 함유하는 난연제 조성물을 추가로 제공한다. 상기 열경화성 수지는 유리하게는 특히 플라스틱 조성물에 대해 난연제로서 또는 난연제 중

에 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

- [0088] 상기 열경화성 수지는 그의 난연 작용을 기체 상으로 전개시킨다. 상기 열경화성 수지를 다른 난연제들, 예를 들어 분해에 의해 산소를 상기 플라스틱 물질의 환경에 발산하는 방식으로 상기 물질을 보호하는 것들 및/또는 고온에서의 분해에 의해 상기 난연제와 함께 제공되는 플라스틱 물질의 표면상에 층을 형성시키는 것들과 함께 사용할 수 있다. 이는 가능하게는 상기 플라스틱 물질이 계속해서 연소하는 것을 방지한다. 또한 상기 열경화성 수지를 또 다른 작동 기전을 기본으로 작용하는 난연제와 함께 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0089] 바람직한 실시태양에서 상기 난연제 조성물은 바람직하게는 질소 염기, 멜라민 유도체, 포스페이트, 피로포스페이트, 폴리포스페이트, 유기 및 무기 포스피네이트, 유기 및 무기 포스포네이트 및 상기 언급한 화합물들의 유도체 중에서 선택되는, 바람직하게는 멜라민, 멜라민 수지, 멜라민 유도체, 실란, 실록산 또는 폴리스타이렌으로 코팅되고/되거나 코팅 및 가교결합된 암모늄 폴리포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트 입자뿐만 아니라 1,3,5-트리아진 화합물, 예를 들어 멜라민, 멜람, 멜렘, 멜론, 암멜린, 암멜리드, 2-유레이도멜라민, 아세토구안아민, 벤조구안아민, 다이아미노 페닐 트리아진, 멜라민 염 및 부가물, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 오쏘포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 다이멜라민 피로포스페이트 및 멜라민 폴리포스페이트, 올리고머성 및 중합체성 1,3,5-트리아진 화합물 및 1,3,5-트리아진 화합물의 폴리포스페이트, 구아닌, 피페라진 포스페이트, 피페라진 폴리포스페이트, 에틸렌 다이아민 포스페이트, 펜타에리쓰리톨, 보로포스페이트, 1,3,5-트라이하이드록시에틸 아이소시아누레이트, 1,3,5-트라이글리시딜 아이소시아누레이트, 트라이알릴 아이소시아누레이트 및 상기 언급한 화합물들의 유도체 중에서 선택되는 하나 이상의 추가의 난연성 성분을 함유한다.
- [0090] 상기 열경화성 수지는 단독으로 난연성 성질을 가질 뿐만 아니라 난연제 조성물 중의 다른 난연성 물질과 함께 탁월한 난연성 성질을 갖는 것으로 밝혀졌다.
- [0091] 바람직하게 본 발명에 따른 열경화성 수지 외에 상기 난연제 조성물은 추가의 난연성 성분으로서 멜라민 폴리포스페이트를 함유한다.
- [0092] 바람직한 실시태양에서 상기 난연제 조성물 중의 열경화성 수지 대 하나 이상의 추가의 난연성 성분의 비는 1:99 내지 99:1, 바람직하게는 1:99 내지 1:1 및 특히 바람직하게는 1:99 내지 1:9이다.
- [0093] 상기 비를 또한 추가의 난연성 성분으로서 멜라민 폴리포스페이트의 사용에 적용한다.
- [0094] 본 발명은 플라스틱 조성물의 제조에서 난연제로서 또는 난연제 조성물 중에서의 열경화성 수지의 용도를 추가로 제공한다.
- [0095] 본 발명에 따른 열경화성 수지는 특히 압출 공정을 사용하는 플라스틱 조성물의 제조에, 상기 플라스틱류의 가공 성질에 영향을 미치지 않으면서 탁월한 성질을 갖는 것으로 밝혀졌으며, 이때 상기 공정들에서 상이한 플라스틱들이 가공될 수 있다. 상기 열경화성 수지를 플라스틱류에 사용하는 경우 상기 플라스틱류의 유리 전이 온도는 단지 약간만 변경된다.
- [0096] 상기 열경화성 수지가 난연제로서 또는 난연제 조성물 중에 사용될 수 있는 플라스틱류는 충전 및 비충전된 폴리올레핀, 비닐 중합체, 올레핀 공중합체, 올레핀 기재 열가소성 탄성중합체, 올레핀 기재 가교결합된 열가소성 탄성중합체, 폴리우레탄, 충전 및 비충전된 폴리에스터 및 코폴리에스터, 스타이렌 블록 공중합체, 충전 및 비충전된 폴리아미드 및 코폴리아미드 중에서 선택된다. 코폴리에스터의 예는 PET 및 PBT이다.
- [0097] 원칙적으로 상기 열경화성 수지 및 열경화성 수지-함유 난연제 조성물을 모든 목적하는 플라스틱류에 사용할 수 있다. 상기 조성물을 비충전 및 충전된 또는 강화된 폴리아미드, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스터, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀, 폴리스타이렌, ABS, SBS, SEES, SEPS, SEEPS 및 MBS와 같은 스타이렌 블록 공중합체, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 에폭시 수지 등에 대한 난연제로서 사용할 수 있다.
- [0098] 바람직한 실시태양에서 상기 플라스틱 조성물은 충전 및 비충전된 폴리아미드, 폴리에스터 및 폴리올레핀 중에서 선택된다. 상기에 관하여 충전된 플라스틱 조성물이란 용어는 하나 이상의 충전제, 특히 금속 수산화물, 특히 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 수산화물 및 알루미늄 수산화물, 실리케이트, 특히 시트 실리케이트, 벤토나이트, 알칼리 토금속 실리케이트 및 알칼리 금속 실리케이트, 카보네이트, 특히 칼슘 카보네이트뿐만 아니라, 탈로우, 점토, 운모, 실리카, 칼슘 설페이트, 바륨 설페이트, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 유리

섬유, 유리 입자 및 유리구, 목재분진, 셀룰로스 분말, 카본 블랙, 그래파이트, 베마이트 및 염료로 이루어진 그룹 중에서 선택된 것들을 함유하는 플라스틱 조성물을 나타내는데 사용된다.

- [0099] 모든 상술한 충전제들은 당해 분야의 숙련자에게 공지된 충전제에 통상적인 모양 및 크기, 및 또한 나노-규모 형태, 즉 약 1 내지 약 100 nm 범위의 평균 직경을 갖는 입자 형태로 존재할 수 있으며, 상기 플라스틱 조성물에 사용될 수 있다.
- [0100] 바람직하게는 유리 섬유를 상기 충전제로서 첨가하여 상기 플라스틱 조성물을 강화시키고 그의 기계적 안정성을 증가시킨다.
- [0101] 바람직한 실시태양에서, 상기 열경화성 수지를 상기 수지를 갖는 상기 플라스틱 조성물의 전체 중량에 관하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%의 양으로 도입시킨다.
- [0102] 상기 정량적인 비는 상기 열경화성 수지의 부분에 대해 양호한 난연 작용을 제공하며 동시에, 가공시 상기 플라스틱의 성질 및 또한 완성된 물질의 성질, 특히 기계적 성질, 내굽힘성 및 열 치수 안정성의 변화를 모두 방지한다.
- [0103] 바람직한 실시태양에서 상기 열경화성 수지를 추가의 난연성 성분을 갖는 난연제 조성물 중에서 상기 플라스틱 조성물에 도입시키며, 여기에서 바람직하게 상기 난연제 조성물은 상기 플라스틱 조성물 중에 상기 난연제 조성물을 갖는 상기 플라스틱 조성물의 전체 중량에 관하여 5 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 양으로 함유된다.
- [0104] 상기 정량적인 비에 의해, 한편으로 상기 난연제 조성물의 부분에 대한 양호한 난연 작용이 보장되는 반면 다른 한편으로 상기 열경화성 수지의 가공 및 물성은 단지 약간만 영향을 받는다.
- [0105] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 열경화성 수지를 함유하는 플라스틱 조성물을 제공한다.
- [0106] 기계적 성질 및 가공 성질의 변화 없이, 본 발명에 따른 열경화성 수지를 함유하는 특정한 충전 및 비충전된 폴리아미드, 폴리에스터 및 폴리올레핀을 다양한 용도를 위해 다양한 방법으로 가공할 수 있음이 밝혀졌다. 특히 상기 열경화성 수지는 압출시 충전 및 비충전된 폴리아미드, 폴리에스터 및 폴리올레핀의 반응양상에 영향을 미치지 않는다.
- [0107] 상기 열경화성 수지가 난연제로서 또는 난연제 조성물 중에 사용될 수 있는 플라스틱류는 충전 및 비충전된 폴리올레핀, 비닐 중합체, 올레핀 공중합체, 올레핀 기재 열가소성 탄성중합체, 올레핀 기재 가교결합된 열가소성 탄성중합체, 폴리우레탄, 충전 및 비충전된 폴리에스터 및 코폴리에스터, 스타이렌 블록 공중합체, 충전 및 비충전된 폴리아미드 및 코폴리아미드 중에서 선택된다. 코폴리에스터의 예는 PET 및 PBT이다.
- [0108] 원칙적으로 상기 열경화성 수지를 모든 목적하는 플라스틱류, 특히 비충전 및 충전된 또는 강화된 폴리아미드, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스터, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀, 폴리스타이렌, ABS, SBS, SEES, SEPS, SEEPS 및 MBS와 같은 스타이렌 블록 공중합체, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리설폰, 폴리테트라에틸렌, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 및 에폭시 수지에 사용할 수 있다.
- [0109] 상기 열경화성 수지는 그의 난연 작용을 기체 상으로 전개시킨다. 상기 열경화성 수지를 다른 난연제들, 예를 들어 분해에 의해 산소를 상기 플라스틱 물질의 환경에 발산하는 방식으로 상기 물질을 보호하는 것들 및/또는 고온에서의 분해에 의해 상기 난연제와 함께 제공되는 플라스틱 물질의 표면에 층을 형성시키는 것들과 함께 사용할 수 있다. 이는 가능하게는 상기 플라스틱 물질이 계속해서 연소되는 것을 방지한다. 또한 상기 열경화성 수지를 또 다른 작동 기전을 기본으로 작용하는 난연제와 함께 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0110] 플라스틱 조성물 중에 상기 열경화성 수지와 함께 함유될 수 있는 난연제는 바람직하게는 질소 염기, 멜라민 유도체, 포스페이트, 피로포스페이트, 폴리포스페이트, 유기 및 무기 포스피네이트, 유기 및 무기 포스포네이트 및 상기 언급한 화합물들의 유도체 중에서 선택되는, 바람직하게는 멜라민, 멜라민 수지, 멜라민 유도체, 실란, 실록산 또는 폴리스타이렌으로 코팅되고/되거나 코팅 및 가교결합된 암모늄 폴리포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트 입자뿐만 아니라 1,3,5-트리아진 화합물, 예를 들어 멜라민, 멜람, 멜렘, 멜론, 암멜린, 암멜리드, 2-우레이도멜라민, 아세투구안아민, 벤조구안아민, 다이아미노 페닐 트리아진, 멜라민 염 및 부가물, 멜라민 시아누레이트, 멜라민 보레이트, 멜라민 오쏘포스페이트, 멜라민 피로포스페이트, 다이멜라민 피로포스페이트 및 멜라민 폴리포스페이트, 올리고머성 및 중합체성 1,3,5-트리아진 화합물 및 1,3,5-트리아진 화합물의 폴리포스페이트, 구아닌, 피페라진 포스페이트, 피페라진 폴리포스페이트, 에틸렌 다이아민 포스페이트, 펜타에리쓰리

톨, 보로포스페이트, 1,3,5-트라이하이드록시에틸 아이소시아누레이트, 1,3,5-트라이글리시딜 아이소시아누레이트, 트라이알릴 아이소시아누레이트 및 상기 언급한 화합물들의 유도체 중에서 선택되는 난연성 성분을 포함한다.

- [0111] 하나의 실시태양에서 상기 열경화성 수지 및 임의로 추가의 난연성 성분 외에, 상기 플라스틱 조성물은 충전제, 특히 금속 수산화물, 특히 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 수산화물 및 알루미늄 수산화물, 실리케이트, 특히 시트 실리케이트, 벤토나이트, 알칼리 토금속 실리케이트 및 알칼리 금속 실리케이트, 카보네이트, 특히 칼슘 카보네이트뿐만 아니라, 탈로우, 점토, 운모, 실리카, 칼슘 설페이트, 바륨 설페이트, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 유리 섬유, 유리 입자 및 유리구, 목재분진, 셀룰로스 분말, 카본 블랙, 그라파이트, 베마이트 및 염료로 이루어진 그룹 중에서 선택된 것들을 또한 함유할 수 있다.
- [0112] 모든 상술한 충전제들은 당해 분야의 숙련자에게 공지된 충전제에 통상적인 모양 및 크기, 및 또한 나노-규모 형태, 즉 약 1 내지 약 100 nm 범위의 평균 직경을 갖는 입자 형태로 존재할 수 있으며, 상기 플라스틱 조성물에 사용될 수 있다.
- [0113] 바람직하게는 유리 섬유를 상기 충전제로서 첨가하여 상기 플라스틱 조성물을 강화시키고 그의 기계적 안정성을 증가시킨다.
- [0114] 실시예
- [0115] 실시예 1:
- [0116] 펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트(PETA) 및 6H-다이벤즈[c,e][1,2]-옥사포스포린-6-옥사이드(DOPO)의 열경화성 수지
- [0117] 방법 A: 톨루엔 중의 유화 중합
- [0118] 17.62 g(0.05 mol)의 펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트 및 21.62 g(0.1 mol)의 DOPO를 150 ml의 톨루엔에 넣고, 10.12 g(0.1 mol, 13.9 ml)의 트라이에틸아민과 혼합하고 마이클 첨가반응이 완전히 실행될 때까지(추출물의 소멸에 대한 검사를 ³¹P 및 ¹H-NMR 분석에 의해 수행하였다) 80 °C에서 보호 기체 없이 4시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 보호 기체(100% N₂의 공급물) 하에서, 125 °C에서 30시간 동안 환류시키고 매우 강하게 교반하면서 가열하였다. 상기 생성물을 흡입하고, 공기 중에서 건조시킨 후에 미세하게 분쇄하고 진공(6 mbar) 하에서 225 °C에서 6시간 동안 완전히 건조시켰다. 31.65 g(81%)의 수율 및 하기의 성질을 갖는 백색 고체가 수득되었다:
- [0119] 유리 전이 온도(DSC): 98.0 °C;
- [0120] 원소 분석: n*C₄₁H₃₈O₁₂P₂ 계산치: C 62.76%, H 4.88%, P 7.89%; 실측치: C 62.21%, H 5.37%, P 7.75%.
- [0121] 방법 B: 라디칼 개시제 존재하에서의 톨루엔 중의 중합
- [0122] 105.7 g(0.3 mol)의 펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트 및 129.7 g(0.6 mol)의 DOPO를 700 ml의 톨루엔에 넣고, 60.7 g(0.6 mol)의 트라이에틸아민과 혼합하고 마이클 첨가반응이 완전히 실행될 때까지(추출물의 소멸에 대한 검사를 ³¹P 및 ¹H-NMR 분석에 의해 수행하였다) 80 °C에서 보호 기체 없이 5시간 동안 가열하였다. 상등액을 경사분리에 의해 분리시켰다. 휘발성 구성성분들을 회전 증발기상에서 분리시키고 이어서 유질 잔사를 하부 상과 합하였다. 이어서 600 ml의 톨루엔을 가하였다. 이어서, 가열을 질소 분위기(100% N₂의 공급물) 하에서 수행하였다. 비등점에 도달한 후에 톨루엔 10 ml 중의 0.1 g의 아조-비스-(아이소부티로나이트릴)(AIBN) 용액을 15 분의 과정에 걸쳐 격렬히 교반하면서 적가하였다. 짧은 시간 후에 열경화성 수지 입자의 현탁액이 생성되었다. 상기 현탁액을 2시간 동안 환류 하에서 교반하였다. 여전히 따뜻한 생성물을 흡입하고, 톨루엔(150 ml)으로 세척하고, 흡 캐비넷에서 밤새 건조시키고 진공 건조 캐비넷에서 210 °C(3시간, 약 6 mbar)에서 최종적으로 가열하였다. 백색 분말(수율 95%) 형태의 생성물 223.6 g이 수득되었다.
- [0123] 방법 C: 수중 유화 중합
- [0124] 129.80 g(0.60 mol)의 DOPO 및 105.70 g(0.30 mol)의 펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트(PETA)를 500 ml의 톨루엔에 넣고, 61.14 g(0.6 mol, 83.8 ml)의 트라이에틸아민과 혼합하고 마이클 첨가반응이 완전히 실행될 때까지(추출물의 소멸에 대한 검사를 ³¹P 및 ¹H-NMR 분석에 의해 수행하였다) 80 °C에서 보호 기체 없이 6시간 동

안 가열하였다. 냉각 후에 상기 액체 상을 경사분리시키고 잔사를 500 ml의 증류수에 넣고, 10.0 g의 나트륨도데실설페이트와 혼합하고 85 °C에서 밤새 격렬히 교반하면서 가열하였다. 상기 혼합물을 흡입하고, 그대로의 생성물을 진공 하에 140 °C에서 예비-건조시키고, 냉각 후 미세하게 분쇄시키고 진공(6 mbar) 하에 250 °C에서 6시간 동안 완전히 건조시켰다. 백색 고체가 184.24 g(78.23%)의 수율로 수득되었다.

[0125] 방법 D: 물질 중의 중합

[0126] 물질 중의 중합을 위해서 상기 경사분리된 중간체 생성물의 시편을 개방된 알루미늄 디쉬에서 약 3 mm 층 높이로 건조 캐비닛에서 150 °C에서 6시간 동안 경화시켰다. 상기 방식으로 수득된 생성물을 분쇄시켜 황색을 띠는 분말을 제공하였다.

[0127] 실시예 2:

[0128] 펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트 및 다이페닐 포스핀옥사이드(DPhPO)의 열경화성 수지

[0129] 톨루엔 중의 유화 중합

[0130] 17.6 g(0.05 mol)의 펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트 및 20.2 g(0.1 mol)의 DPhPO를 150 ml의 톨루엔에 넣고, 10.1 g(0.1 mol, 13.9 ml)의 트라이에틸아민과 혼합하고 마이클 첨가반응이 완전히 실행될 때까지(검사를 NMR 분석에 의해 수행하였다) 80 °C에서 보호 기체 없이 4시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 보호 기체(100% N₂의 공급물) 하에서, 125 °C에서 30시간 동안 환류시키고 매우 강하게 교반하면서 가열하였다. 상기 생성물을 흡입하고, 공기 중에서 건조시킨 후에 미세하게 분쇄하고 진공(6 mbar) 하에서 210 °C에서 6시간 동안 완전히 건조시켰다. 백색 고체를 85%의 수율로 수득하였다.

[0131] 실시예 3:

[0132] 트리스(2-아크릴옥시에틸)아이소시아누레이트(THICTA) 및 6H-다이벤즈[c,e][1,2]-옥소포스포린-6-옥사이드(DOPO)의 열경화성 수지

[0133] 톨루엔 중의 유화 중합

[0134] 42.3 g(0.1 mol)의 THICTA 및 21.62 g(0.1 mol)의 DOPO를 150 ml의 톨루엔에 넣고, 10.1 g(0.1 mol, 13.9 ml)의 트라이에틸아민과 혼합하고 마이클 첨가반응이 완전히 실행될 때까지(추출물의 소멸에 대한 검사를 ³¹P 및 ¹H-NMR 분석에 의해 수행하였다) 80 °C에서 보호 기체 없이 4시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 보호 기체 하에서, 125 °C에서 30시간 동안 환류시키고 강하게 교반하면서 가열하였다. 상기 생성물을 흡입하고, 공기 중에서 건조시킨 후에 미세하게 분쇄하고 진공(6 mbar) 하에서 200 °C에서 6시간 동안 완전히 건조시켰다. 백색 고체를 87%의 수율로 수득하였다.

[0135] 실시예 4:

[0136] 펜타에리쓰리톨 테트라-아크릴레이트 및 다이메틸-1,2,3-다이옥소포스포리난-2-옥사이드(DDPO)의 열경화성 수지

[0137] 톨루엔 중의 유화 중합

[0138] 17.6 g(0.05 mol)의 펜타에리쓰리톨 테트라아크릴레이트 및 15.0 g(0.1 mol)의 DDPO를 150 ml의 톨루엔에 넣고, 10.1 g(0.1 mol, 13.9 ml)의 트라이에틸아민과 혼합하고 마이클 첨가반응이 완전히 실행될 때까지(추출물의 소멸에 대한 검사를 ³¹P 및 ¹H-NMR 분석에 의해 수행하였다) 80 °C에서 보호 기체 없이 4시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 보호 기체(100% N₂의 공급물) 하에서, 125 °C에서 30시간 동안 환류시키고 매우 강하게 교반하면서 가열하였다. 상기 생성물을 흡입하고, 공기 중에서 건조시킨 후에 미세하게 분쇄하고 진공(6 mbar) 하에서 170 °C에서 6시간 동안 완전히 건조시켰다. 백색 고체를 75%의 수율로 수득하였다.

[0139] 실시예 5:

[0140] 트라이메틸올프로판 트리스-아크릴레이트(TMPTA) 및 DOPO의 열경화성 수지

[0141] 톨루엔 중의 유화 중합

[0142] 29.6 g(0.1 mol)의 TMPTA 및 21.6 g(0.1 mol)의 DDPO를 150 ml의 톨루엔에 넣고, 10.1 g(0.1 mol, 13.9 ml)의 트라이에틸아민과 혼합하고 마이클 첨가반응이 완전히 실행될 때까지(추출물의 소멸에 대한 검사를 ³¹P 및 ¹H-

NMR 분석에 의해 수행하였다) 80 °C에서 보호 기체 없이 4시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 보호 기체 (100% N₂의 공급물) 하에서, 125 °C에서 30시간 동안 환류시키고 강하게 교반하면서 가열하였다. 상기 생성물을 흡입하고, 공기 중에서 건조시킨 후에 미세하게 분쇄하고 진공(6 mbar) 하에서 200 °C에서 6시간 동안 완전히 건조시켰다. 백색 고체를 88%의 수율로 수득하였다.

[0143] 실시예 6:
 [0144] 다이펜타에리스리톨 헥사-아크릴레이트 및 DOPO의 열경화성 수지

[0145] 라디칼 개시제 존재하에서의 톨루엔 중의 중합

[0146] 98.1 g(0.18 mol)의 다이펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트(CAS-No: 29570-58-9) 및 136.2 g(0.63 mol)의 DOPO를 500 ml의 톨루엔에 넣고, 63.7 g(0.63 mol)의 트리아에틸아민과 혼합하고 마이클 첨가반응이 완전히 실행될 때까지(추출물의 소멸에 대한 검사를 ³¹P 및 ¹H-NMR 분석에 의해 수행하였다) 80 내지 82 °C에서 보호 기체 없이 6시간 동안 가열하였다. 이어서 상등액 상을 경사분리에 의해 분리시켰다. 휘발성 구성성분들을 회전 증발기 상에서 분리시키고 이어서 유질 잔사를 하부 상과 합하였다. 이어서 500 ml의 톨루엔을 가하였다. 이어서, 가열을 질소 분위기(100% N₂의 공급물) 하에서 수행하였다. 비등점에 도달한 후에 톨루엔 50 ml 중의 0.15 g의 아조-비스-(아이소부티로나이트릴)(AIBN) 용액을 15 분의 과정에 걸쳐 격렬히 교반하면서 적가하였다. 열경화성 수지 입자로부터 수득된 현탁액을 2시간 동안 환류 하에서 교반하였다. 여전히 따뜻한 생성물을 흡입하고, 톨루엔(150 ml)으로 세척하고, 흡 캐비넷에서 밤새 건조시키고 진공 건조 캐비넷에서 210 °C(3시간, 약 6 mbar)에서 가열하였다. 이어서 상기 생성물을 분석 밀에서 분쇄시키고 이어서 체질(체의 메쉬 크기: 0.5 mm)하였다. 백색 분말(수율 96.4%) 형태의 열경화성 수지 226.6 g이 수득되었다.

[0147] 실시예 7:
 [0148] 플라스틱 조성물 중의 난연제에 대한 DSC 및 TGA 조사

[0149] 본 발명에 따른 열경화성 수지를 함유하는 플라스틱 조성물의 가공 성질을 검사하기 위해서, 상이한 플라스틱 조성물들을 본 발명에 따른 열경화성 수지 및 공지된 난연제로 제조하고 DSC(동적 주사 열량측정) 및 TGA(열 중량측정 분석) 측정을 수행하였다.

[0150] 시편 물질의 제조:

[0151] 본 조사를 먼저 코페리온(Coperion)으로부터의 18 mm(L/D = 40) 스크류 직경을 갖는 공-회전 이중-샤프트 압출기를 사용하여 압출시킨, 유리 섬유-충전된 단독중합체성 폴리아미드 PA6.6(폴리-(N,N'-헥사메틸렌 아디핀 다이아미드); BKV 30H1.0(란세스(Lanxess)로부터))을 사용하여 수행하였다. 상기 폴리아미드 및 난연제를 중량측정에 의해 계량하였다. 상기 압출기로부터의 압출 출력은 3 내지 5 kg/h이고, 가공 온도는 280 °C이었다. 상기 압출 공정을 마친 후에, 완성된 중합체 물질을 수욕 및 표준 과립화기(펠-텍(Pe11-Tec))를 사용하여 과립화하였다.

[0152] 시편 조성

[0153] 시험들을 PA6.6 폴리아미드(폴리-(N,N'-헥사메틸렌 아디핀 다이아미드)), 즉 헥사메틸렌 다이아민 및 아디프산의 단독중합체와,

[0154] [1.2] 폴리-[DOPAc-2-PETA]: 실시예 1의 시험들 중 하나에서 수득한 펜타에리스리톨 테트라-아크릴레이트 및 DOPO의 열경화성 수지,

[0155] [2.2] 멜라민 폴리포스페이트(케미쉐 파브릭 부덴하임(Chemische Fabrik Budenheim)으로부터의 부디트(Budit) 3141), 및

[0156] [3.2] 추가의 첨가제 없이

[0157] 를 갖는 30% 유리 섬유와의 압출에 의해 수행하였다.

[0158] 상기 각 첨가제들의 비율은 전체 시편 기준으로 측정시 각각 22.5%의 멜라민 폴리포스페이트[2.2] 및 1%의 열경화성 수지[1.2]였다. 시편[3.2]에는 첨가제가 첨가되지 않았다.

[0159] DSC 측정의 실행

[0160] 용융 온도를 DSC 측정에 의해 측정하였다. 조사하고자 하는 시편을 30 °C의 출발 온도로부터 10 K/min의 가열 속도로 600 °C까지 가열하였다. 상기 측정 결과를 도 1에 나타낸다. 상기 용융 온도를 측정 날짜로부터 그래프에 의해 측정하였다. 엔탈피 곡선의 첫 번째 변화는 첨가제가 존재하거나 존재하지 않는 폴리아미드의 용접을 제공한다.

표 1

[0161]

도 1로부터 확인된 용융 온도			
시편	1.2	2.2	3.2
용융 온도 °C	224.1	225.6	224.2

[0162] 30%의 유리 섬유 함량을 갖는 폴리아미드의 용융 온도는 열경화성 수지 폴리-[DOPAc-2-PETA]의 첨가에 의해 변하지 않으며, 따라서 동일한 공정 매개변수들을 난연제가 없는 폴리아미드의 경우에서와 같이 제조 공정에 사용할 수 있다.

[0163] TGA 측정의 실행

[0164] 상기 분해 온도를 측정하는 공정을 불활성 기체(질소) 하에서 TGA 측정에 의해 수행하였다. 온도에 따른 질량의 변화를 10 K/min의 가열 속도로 측정하였다. 상기 측정의 결과를 도 2에 나타낸다. 상기 분해 온도를 상기 측정 곡선의 변곡점에서 그래프에 의해 측정하였다.

[0165] 상기 TGA 곡선의 변곡점에 의해 열경화성 수지 폴리-[DOPAc-2-PETA]를 갖는 시편의 열 안정성이 멜라민 폴리포스페이트를 갖는 중합체의 시편의 경우에서보다 더 높음을 알 수 있다. 가공에 대해서, 이는 훨씬 더 높은 온도 장으로 실행 가능하며 상기 난연제가 상기 압출기에서 오직 보다 높은 온도에서만 분해됨을 의미한다.

[0166] 실시예 8:

[0167] 열경화성 수지의 난연성 성질 확인

[0168] 이들 시험을 위해서, 상이한 난연성 첨가제들을 갖는 중합체 물질들의 시험체를 제조하였다. 난연제 및 상응하는 중합체 물질의 본 발명에 따른 사용 및 본 발명에 따르지 않은 사용을 모두 여기에서 실행한다.

[0169] 제조

[0170] 상기 중합체의 압출을 코페리온으로부터의 18 mm(L/D = 40) 스크류 직경을 갖는 공-회전 이중-스크류 압출기상에서 수행하였다. 상기 중합체의 계량 및 상기 난연제의 추가적인 계량을 중량측정에 의해 수행하였다. 상기 압출기를 3 내지 5 kg/h의 압출 출력으로 작동시켰다. 유출되는 중합체 용융물을 수욕에서 냉각시킨 후에 표준 과립화기(펠-텍)로 과립화하였다. 상기 생성되는 과립 물질을 베이비플라스트(Babyplast)로부터의 소형-사출 성형기에 의해 가공하여 1.6 mm 두께의 UL94 시험체를 제공하였다.

[0171] 조성물/조합

[0172] 상기 UL94 시험을, 상기 난연성 성질을 시험하고 상이한 중합체 중의 본 발명에 따른 난연제 조성물을 분류하기 위해서 승인된 시험체상에서 수행하였다. 상기 사용된 난연제 또는 조성물 및 중합체를 이후에 설명한다.

[0173] 중합체

[0174] 상기 난연제 플라스틱 조성물을 제조하기 위해서 15% 유리 섬유가 충전된 PA6.6(알비스(ALBIS)로부터의 알테크(ALTECH) A2015/109)를 사용하였다. 상기 베이스 중합체는 상기 시험에서 가공 전에 또는 제조사에 의해 난연제가 갖추어지지 않았다.

[0175] 표 1에 설명된 세부사항들은 상기 조성물 중의 각 성분의 중량 기준 비율들이다. 하기의 난연성 성분들이 사용되었다: 본 발명에 따른 열경화성 수지 폴리-[DOPAc-2-PETA](상기 참조, 이후에 또한 폴리-DOPAc라 칭함) 및 부디트 3141(케미세 파브릭 부덴하임으로부터의 멜라민 폴리포스페이트), 유카놀(Ukano1) FR 80(쉴 + 자일라허(Schill + Seilacher)로부터의 9,10-다이하이드로-9-옥사-10-포스파-펜안트렌-10-옥사이드-측쇄를 갖는 폴리에스터).

[0176] UL94 시험

[0177] 총 5개의 시편 체(플라스틱 조성물 각각의)를 수직 위치로 잡고 분센(Bunsen) 버너 화염의 비고정 단부에 유지

시켰다. 상기 시험 및 2 cm 높이 분쇄 버너 화염에 의한 화염 처리를 수행하는 정확한 방식은 문헌[the Underwriters Laboratories, Standard UL94]에 의해 규정된 요건에 따랐다.

[0178]

방화 등급 V-0 내지 V-2에서의 등급을 결과로서 명시한다. 상기에 관하여 V-0는 5개의 시험된 시험체 전체의 연소 시간이 50초 미만이고 타오르거나 또는 연소하는 상기 시험체 조각을 떨어뜨림으로써 면에 불이 붙지 않음을 의미한다. 등급 V-1은 상기 총 연소 시간이 50초 초과 250초 미만이고 상기 면이 또한 불이 붙지 않음을 의미한다. V-2는 5개 시험체의 총 연소 시간이 명백히 250초 미만이나, 상기 면이 상기 5개 시험 중 하나 이상에서 시험체 조각을 떨어뜨림으로써 불이 붙음을 의미한다. 약어 NC는 "분류될 수 없음"을 나타내며 250초 초과의 총 연소 시간이 측정됨을 의미한다. 상기 경우들 중 다수에서 상기 시험체가 완전히 연소한다.

[0179]

하기의 표는 상기 두 조성물 모두 및 또한 상술한 난연성 시험의 결과를 명시한다.

시험번호	중합체	난연제			UL94 1.6 mm
		폴리-DOPAc	부디트 3141	유카놀 FR80	
	PA6.6 15% GF				
Ref. 1	100				N.C
Ref. 2	77.5		22.5		V-2
Ref. 3	75		25		V-1
Ref. 4	77.5			22.5	V-2
Ref. 5	80			20	V-2
Ref. 6	77.5		7.5	15	V-2
Ref. 7	77.5		12.5	10	V-2
Ref. 8	77.5		15	7.5	V-2
Ex. 1	77.5	0.5	22		V-0
Ex. 2	77.5	3	19.5		V-0
Ex. 3	77.5	1	21.5		V-0

[0180]

[0181]

상기 UL94 시험의 결과는 부디트 3141(MPP) 및 폴리-[DOPAc-2-PETA]의 조합이 비교 시험(Ref.)에 사용된 난연제보다 폴리아미드 PA6.6 15% GF를 갖는 조성물 중에서 현저하게 더 양호한 난연 작용을 가짐을 보인다. 단지 MPP만이 폴리아미드용 난연제로서 사용되는 경우, 최상의 시나리오에서 상기 등급은 V-1이다. 총 22.5% 부하가 최선의 가능한 변형인 것으로 밝혀졌다. 폴리-[DOPAc-2-PETA] 및 MPP의 조합이 사용되는 경우, 상기에 나타낸 바와 같이 V-0 등급이 성취될 수 있다. 상기 조성물 중의 단지 1%의 폴리-[DOPAc-2-PETA]의 매우 작은 첨가조차 현저한 개선을 나타낸다. 상기 결과는, 난연제를 가짐을 제외하고 달리 동일한 총 부하에 의해 성취된다. 이는 폴리-[DOPAc-2-PETA]가 상기 조합에서 상승작용 효과를 가질 수 있으며 따라서 상기 UL94 등급을 개선시킬 수 있음을 보인다.

[0182]

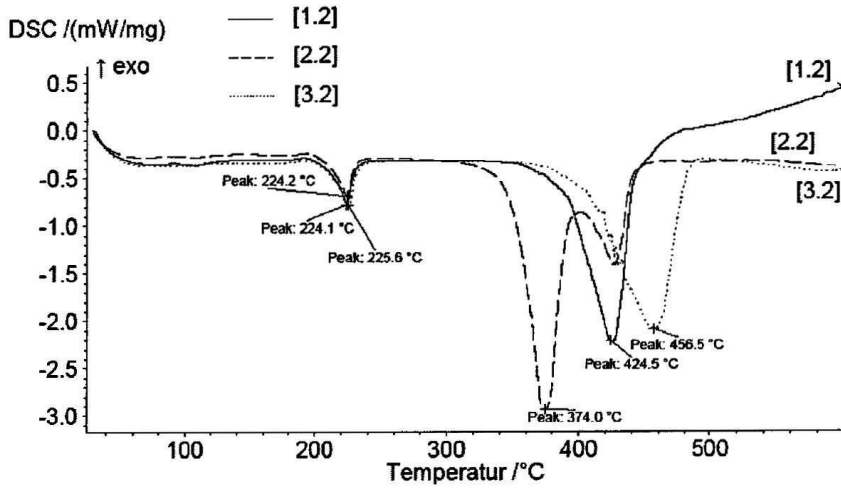
폴리-[DOPAc-2-PETA] 성분의 농도를 플라스틱 조성물 중의 22.5%의 총 부하로 난연제 조성물에서 증가시키는 경우, 연소 시간이 상기 폴리-[DOPAc-2-PETA] 비율의 증가에 따라 감소한다. 상기 난연제 조합에 의해, 포비성(intumescence)이 MPP를 유일한 난연제로서 사용하는 경우보다 훨씬 더 대단히 현저하다.

[0183]

난연제로서 순수한 유카놀을 사용하는 비교 시험에서, 흡입은 압출시 유착이 문제가 되었다. 반면에, 난연제로서 본 발명에 따른 열경화성 수지를 사용하는 공정에서, 추가로 조심해야 하는 주의나 충족시켜야 하는 추가의 안전성 기준/태양은 없었다. 압출을 상용하는 비-난연성 폴리아미드의 경우와 동일한 환경 및 온도로 수행할 수 있다.

도면

도면1



도면2

